

绝缘塑料中新型无卤阻燃剂的制备及其性能研究

张攀¹, 李芳亚¹, 胡焕¹, 张茜¹, 杨帆¹, 卢运来^{2*}, 魏洲², 彭科³, 王伟³

¹国网湖北省电力有限公司孝感供电公司, 湖北 孝感

²湖北运来塑胶科技有限公司, 湖北 孝感

³湖北工程学院化学与材料科学学院, 湖北 孝感

收稿日期: 2024年10月16日; 录用日期: 2024年11月13日; 发布日期: 2024年11月22日

摘要

经过体系筛选, 利用氯磷酸二苯酯和三聚氰胺等原料合成新型磷系阻燃剂, 并以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)为基体探究了制备的无卤阻燃剂对绝缘塑料的阻燃效果。运用核磁与红外测试进行了材料结构的定性分析, 烧蚀实验、力学拉伸等方法进行材料性能测试, 比较了不同阻燃剂添加量和复配体系对ABS阻燃性能的影响。结果表明: 合成磷系阻燃剂添加量达到20 wt%以上时, 能够实现ABS的V-0级阻燃。

关键词

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯, 磷系阻燃剂, 阻燃性

Research on Preparation and Properties of New Halogen-Free Flame Retardants in Insulating Plastics

Pan Zhang¹, Fangya Li¹, Huan Hu¹, Qian Zhang¹, Fan Yang¹, Yunlai Lu^{2*}, Zhou Wei², Ke Peng³, Wei Wang³

¹Xiaogan Power Supply Company, State Grid Hubei Electric Power Co., Ltd., Xiaogan Hubei

²Hubei Yunlai Plastic Technology Co., Ltd., Xiaogan Hubei

³School of Chemistry and Materials Science, Hubei Engineering University, Xiaogan Hubei

Received: Oct. 16th, 2024; accepted: Nov. 13th, 2024; published: Nov. 22nd, 2024

*通讯作者。

文章引用: 张攀, 李芳亚, 胡焕, 张茜, 杨帆, 卢运来, 魏洲, 彭科, 王伟. 绝缘塑料中新型无卤阻燃剂的制备及其性能研究[J]. 应用物理, 2024, 14(11): 730-736. DOI: 10.12677/app.2024.1411078

Abstract

After system screening, new phosphorus-based flame retardants were synthesized using diphenyl esters such as clodronate and melamine, and the flame-retardant effect of the prepared halogen-free flame retardants on insulating plastics was also investigated using acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) as a matrix. The qualitative analysis of the material structure was performed by nuclear magnetic and infrared tests, and ablation experiments and mechanical stretching tests were performed to test the material properties. The effects of the addition of different flame retardants and the compounding system on the flame retardancy of ABS were compared. The results showed that the synthetic phosphorus flame retardant could achieve V-O flame retardancy of ABS when the addition amount of the synthetic phosphorus flame retardant reached 20 wt% or more.

Keywords

Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, Phosphorus Flame Retardant, Flame Retardancy

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物是一种常见的绝缘塑料,加工性能良好、成本低、低缺口敏感性[1]-[4],在电力系统中应用广泛[5],显著的缺点之一是ABS的极限氧指数低,属易燃材料[6]。为了增加其燃烧的难度,扩展其应用范围,工业上对ABS复合材料进行了各种阻燃复配加工。对于ABS复合材料的阻燃研究主要包括含卤阻燃体系;有机含磷、氮、硅阻燃体系[7][8];无机阻燃体系,如红磷阻燃和无机氢氧化物等的阻燃体[9]。溴化物/锑化物等含卤阻燃系统[10]制备的ABS复合材料,虽然具有优异的阻燃及力学性能,但是燃烧时会产生有害气体,目前已被美国和欧盟禁用;磷系阻燃剂工业成品种类少、价格较高;无机阻燃剂,如硅酸盐,大量添加(超过60 wt%)才会获得较好的阻燃效果,这种高比例无机物添加会大幅度地降低ABS复合材料的机械性能,减少其使用价值。因此,针对电力系统绝缘材料的实际应用需求,开发具有价格优势的新型无卤阻燃剂,对于阻燃型复合绝缘材料的生产具有重要的意义。

2. 实验部分

2.1. 实验原料及仪器

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)购于吉林石化公司,微晶纤维素、三氧化二锑、氢氧化镁等试剂,分析纯,购于国药集团化学试剂公司,亚磷酸三酯(168)、丙酸正十八碳醇酯(1076)和聚四氟乙烯购于湖北天门恒昌化工公司。Nicolet 380型红外光谱仪,美国尼高力仪器公司;AscendTM400型核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司;MTS35型同向双螺杆挤出机,南京德腾机械有限公司;EM80-V型塑料注射成型机,震德塑料机械有限公司;XNR-400B型溶体流动速率测定仪,泰安天成检测设备有限公司;XWW-20A型万能试验机,承德市金建检测仪器有限公司;BS124S型分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司。

2.2. 二苯氧磷酸密胺盐(TPPM)的制备

取 0.3 mol 氯磷酸二苯酯于油浴的三颈烧瓶中待其温度达到 120℃时取 0.33 mol (5 ml)水用滴水管在 5 min 的时间里缓慢滴加到三颈烧瓶中反应 2 h, 用冰水浴洗净抽滤干燥后得白色磷酸二苯酯, 取 6.0 g (0.024 mol)的磷酸二苯酯粉末加入 100 ml 水中搅拌溶解, 用三颈烧瓶油浴加热至 90℃, 固体基本全都溶解, 加入 3.024 (0.024 mol)的三聚氰胺, 反应十分迅速, 产生许多不溶于水的固体小颗粒, 并形成均匀的悬浊液, 当测得溶液 pH 为中性后将得到的溶液抽滤后干燥, 即得到最后的产物三聚氰胺磷酸二苯酯盐。产物为白色固体粉末, 不溶于水, 熔点在 250℃左右(图 1)。

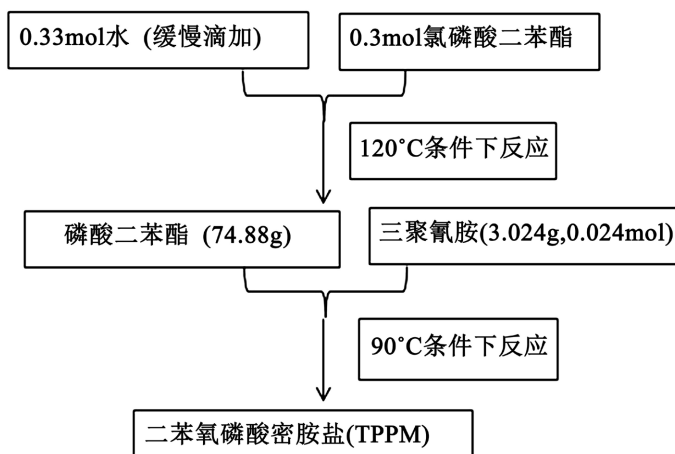


Figure 1. Preparation schematic diagram of triphenylamine phosphate (TPPM)

图 1. 二苯氧磷酸密胺盐(TPPM)的制备示意图

2.3. 复合材料的加工

首先将 ABS 放入干燥箱内, 在 100℃的温度下烘干 6 h, 取出干燥后的原料, 以 2000 g 为单位分成 8 份并标号 1~8, 按配比称量实验室制备的 TPPM、三氧化二锑、氢氧化镁、微晶纤维素、168/1076、聚四氟乙烯、四溴双酚、以及 50 ml 的硅油按比例分别加入到编号为 2~8 的原料中充分摇匀混合, 具体配比见表 1。

Table 1. Composition ratio

表 1. 成分配比

编号	阻燃剂(TPPM)/%	三氧化二锑 /%	氢氧化镁 /%	微晶纤维素 /%	168/1076 /%	聚四氟乙烯/%
1	0	0	0	0	0	0
2	0	0	2	4	4	2
3	2	0	2	4	4	2
4	0	5	2	4	4	2
5	10	5	2	4	4	2
6	15	5	2	4	4	2
7	20	5	2	4	4	2
8	四溴双酚 A (20%)	4	2	4	4	2

注: 抗氧化剂为 168 (亚磷酸三酯)、1076 (丙酸正十八碳醇酯)各占 2%。

打开双螺杆挤出机，设置好相关参数后，加入纯净的 ABS 把机器管道清洗干净，再将各个配比的原料分别逐次进行投料，在螺杆旋转和高温熔融的条件下基体和阻燃剂等的复配物充分混合得到目标改性阻燃材料，经过挤出、水冷、造粒等，将复合材料放入烘箱进行干燥后，将物料进行装袋封口贴上标签。

3. 材料的性能检测

3.1. 阻燃剂的核磁与红外检测

图 2①是合成产物的氢谱图，图 2②是图 2①中的苯环氢谱的放大图，由 TPPM 的结构可知苯环上存在着三种环境的 H 原子其比例为 1:2:2，积分结果显示 H 原子的质量之比基本符合化学式中的 1:2:2，由于三聚氰胺中的 $-NH_2$ 中的 H 较为活泼，容易被溶剂重水中的氘所取代，故而有图中的重水峰；如图 2③所示是合成产物的碳谱，由 TPPM 的结构可知其存在的 C 原子有 5 种，图中可明确观察到的有 4 个峰，另外有一个由于检测物浓度低和测试时间不长导致其不是很明显。如图 2④、图 2⑤、图 2⑥、图 2⑦分别是三聚氰胺的 C 谱图、H 谱图和磷酸二苯酯的 C 谱图、H 谱图，对比反应物的核磁图谱，发现有明显的位移且其变化符合相应的 C 和 H 的比例，由此推断合成产物与 TPPM 具有一致结构。

图 3 是合成产物的红外光谱图， 3356 cm^{-1} 是 $-NH_2$ 的振动伸缩峰； 3030 cm^{-1} 是苯环的振动伸缩峰，而 1900 cm^{-1} 左右的吸收峰是 $C=N$ 的振动峰， $1350\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 之间出现的吸收峰则主要是 C-O 键的振动伸缩峰，上述峰值分布的结果与核磁图谱分析相互印证。

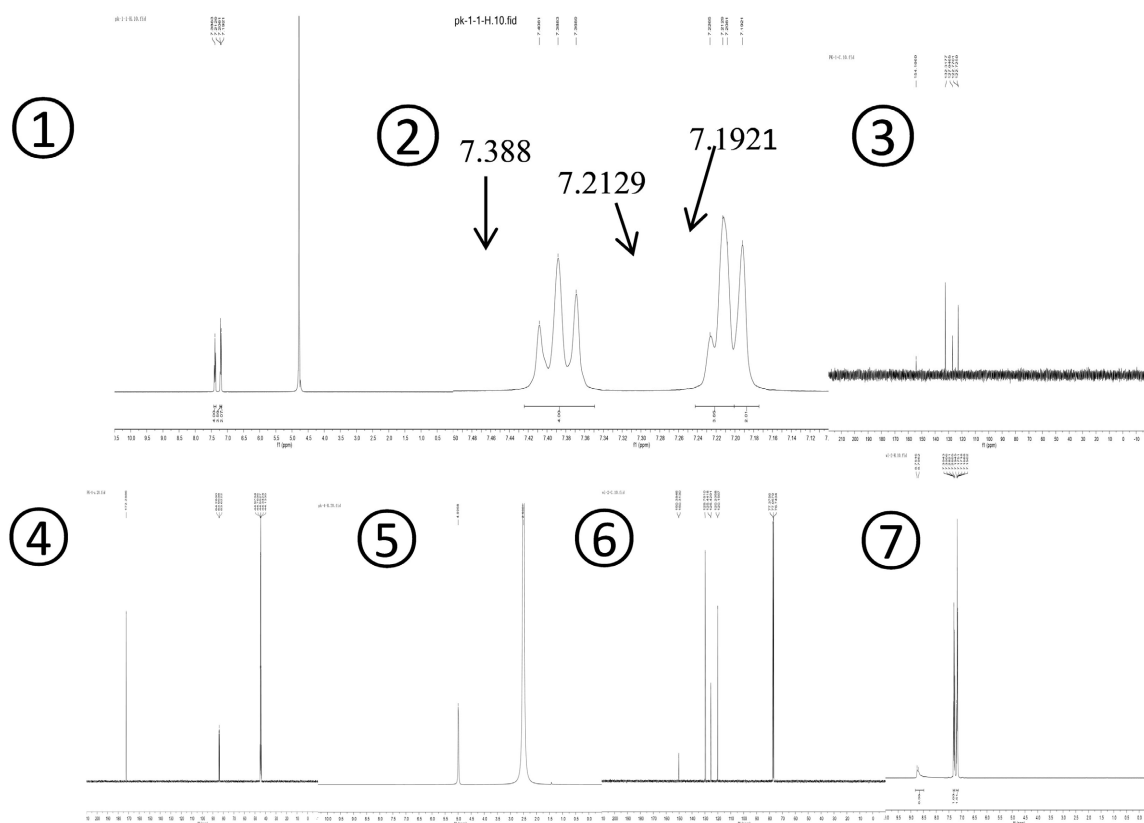


Figure 2. Nuclear magnetic spectrum of the synthesized product

图 2. 合成产物核磁图谱

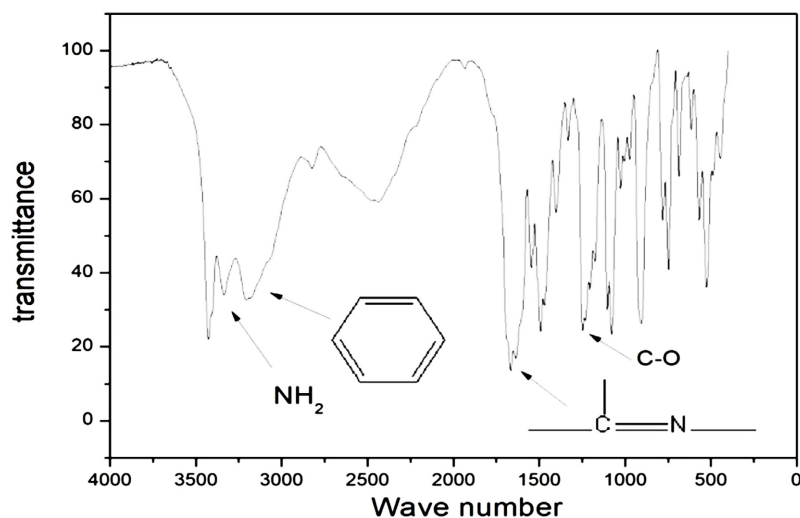


Figure 3. Infrared spectrum of the synthesized product

图 3. 合成产物红外图谱

3.2. 材料的烧蚀性能

编号为 1~5 的分别是在其他成分含量不变的情况下 TPPM 含量为 2 wt%、10 wt%、15 wt%、20 wt% 所制备的样品和含卤阻燃剂(20 wt%)样品, 在同等条件下进行阻燃等级试验, 试验结果表明(图 4), 合成磷系阻燃剂添加量达到 20 wt% 以上时, 能够实现 ABS 的 V-O 级阻燃。



Figure 4. Flame retardant effect of samples containing TPPM

图 4. 含有 TPPM 样品的阻燃效果图

3.3. 材料的热力学性能

通过对比分析了 ABS 样条中 TPPM 含量为: 0% (A)、100% (B)、15% (C)、20% (D) 时的热失重数据,

发现阻燃剂和复合材料的分解温度均低于 ABS 树脂的分解温度，燃烧过程中先于 ABS 树脂分解，其燃烧过程吸收热量，并产生大量的水，降低材料表面温度。残炭率的提高表明阻燃剂能够形成难燃的碳层，起到隔绝氧气和热量的作用，延缓 ABS 的热分解。

3.4. 形貌表征

阻燃 ABS 复合材料在扫描电镜下观察到的截面形貌见图 5，在不同的加工工艺中阻燃复合体系的粉体分布区别明显。阻燃等级试验和机械性能测试表明，对阻燃剂体系进行充分地细化或长时间挤出共混的情况下，能够获得阻燃效果和机械性能更优的 ABS 复合材料。

如图 5(A)是加入了 2%的 TPPM 的 ABS 复合材料的截面 SEM 图 5(B)是加入了 10%的 TPPM 的 ABS 复合材料的截面 SEM 图 5(C)是加入了 15%的 TPPM 的 ABS 复合材料的截面 SEM 图 5(D)是加入了 20%的 TPPM 的 ABS 复合材料的截面 SEM 图。由图 5(A)和 5(B)可以明显观测到在阻燃剂含量较低时，其分散性不太好，阻燃剂粉体有团聚现象，这是由于阻燃剂量少且在高温时容易出现浮出和分层的现象，而当阻燃剂含量较高时，较于前两个梯度的更加均匀，这是由于体量大，不会像量少的那样，一旦不均匀会造成材料的部分区域阻燃剂填料的缺失，也正是由于阻燃剂粉体的存在和不均匀的分布，是造成复合材料抗冲击性能下降的主要原因。由此可见在增加阻燃剂粉体目数和改善混合工艺的条件下材料的阻燃性和力学性能仍有可提升的空间。

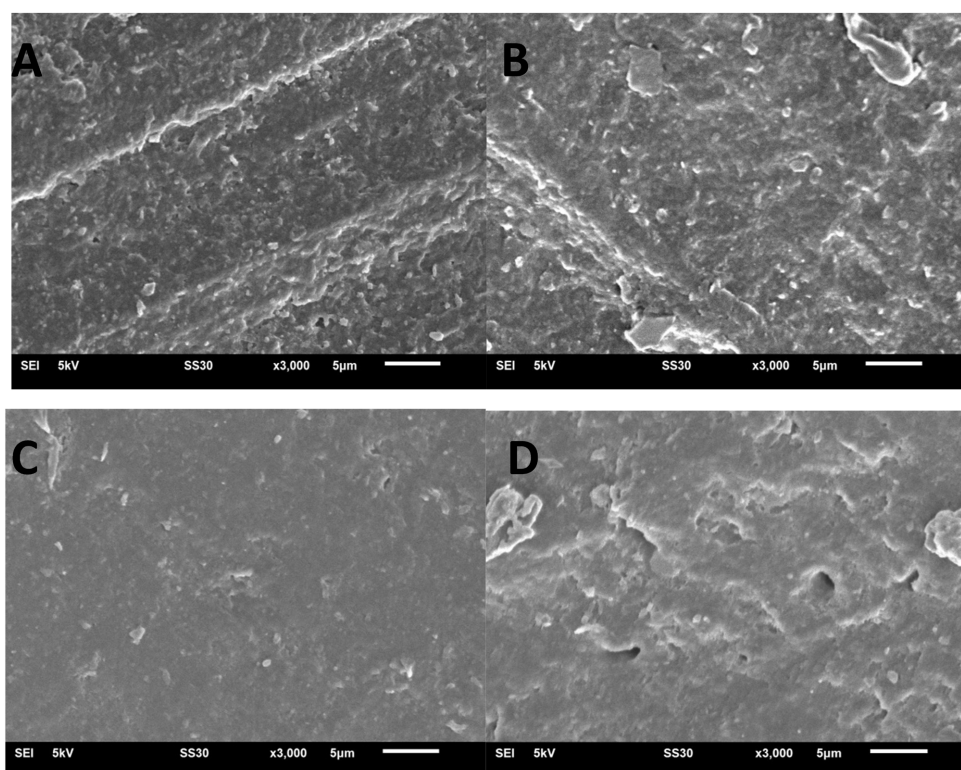


Figure 5. Scanning electron microscopy image of samples containing TPPM

图 5. 含有 TPPM 样品的扫描电镜图

4. 结论

本研究主要涉及二苯氧磷酸密胺盐(TPPM)阻燃剂的制备以及阻燃剂应用于 ABS 复合材料并研究其

阻燃性能和其他性能改变的情况,通过改变 TPPM 的含量来制作各个梯度的 ABS 复合材料,以期得到成本与性能综合的阻燃 ABS 复合材料体系:

1) 根据红外检测图谱可以明显地找到苯环、氮氮键、碳氮键等特征官能团,从核磁的图谱相关信号的强度来看,对照反应物核磁 C 谱和 H 谱符合不同化学环境原子分布及比例。综合核磁与红外的检测结果确认合成了目标产物;

2) SEM 的形貌分析与烧蚀实验结果相一致,即阻燃剂分散越细越均匀,阻燃效果越好;

3) 烧蚀实验结果表明随着阻燃剂(TPPM)含量的增大,复合材料的阻燃效果越好,当 TPPM 含量为 20%时,阻燃效果最佳,能够实现 ABS 的 V-O 级阻燃;

4) TPPM 和复合材料的分解温度均低于 ABS 树脂的分解温度,燃烧过程中先于 ABS 树脂分解,其燃烧过程吸收热量,并产生大量的水,降低材料表面温度。成碳率的提高可以形成难燃的碳层,起到隔绝氧气和热量的作用,延缓 ABS 的分解。

参考文献

- [1] 毛传稳, 关胜军, 刘金龙, 等. 阻燃 PC/ABS 合金的开发[J]. 天津化工, 2024, 38(4): 62-65.
- [2] 崔晋恺, 王明义, 王晶. PC/ABS 合金研究现状及进展[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(7): 122-126.
- [3] Perret, B., Pawlowski, K.H. and Scharrel, B. (2009) Fire Retardancy Mechanisms of Arylphosphates in Polycarbonate (PC) and PC/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **97**, 949-958. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0379-7>
- [4] 王百年, 王朋辉, 张如, 等. ADP 基无卤阻燃 PC/ABS 合金体系开发[J]. 塑料科技, 2024, 52(2): 31-35.
- [5] 黄金霞, 马振航, 孟凡忠, 鲍长坤, 陆书来. 2015 年 ABS 树脂市场分析[J]. 化学工业, 2016, 34(4): 45-51.
- [6] 汪炉林, 程庆, 宋翠翠. 磷-氮复合阻燃剂制备新型无卤阻燃 ABS 性能研究[J]. 塑料工业, 2013(2): 107-108.
- [7] 李湘, 方松刚, 殷洁, 等. TPP 与倍半硅氧烷阻燃剂对 PC/ABS 的性能影响[J]. 高分子通报, 2021(11): 30-34.
- [8] 赵涛涛, 宋文朋, 杨桂春. 双层倍半硅氧烷线性共聚物阻燃剂的合成及对 PC/ABS 合金的阻燃性能研究[J]. 粘接, 2021, 45(2): 7-9.
- [9] 丁步鹏, 纪效均, 沈圣翔. 高刚高韧 PC/ABS 合金的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 55-61.
- [10] 王丹. 再生聚酯纤维复合材料的制备及其阻燃性能研究[J]. 轻工标准与质量, 2024(4): 131-134.